

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-346863

(P2003-346863A)

(43) 公開日 平成15年12月5日 (2003. 12. 5)

(51) Int.Cl.

H 0 1 M 8/06

8/10

識別記号

F I

H 0 1 M 8/06

8/10

テマート(参考)

Z 5 H 0 2 6

5 H 0 2 7

審査請求 有 請求項の数 6 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2002-154491(P2002-154491)

(22) 出願日 平成14年5月28日 (2002. 5. 28)

(71) 出願人 000004237

日本電気株式会社

東京都港区芝五丁目7番1号

(72) 発明者 今井 英人

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

(72) 発明者 吉武 務

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

(74) 代理人 100110928

弁理士 速水 進治

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 燃料電池用液体燃料、およびこれを用いた燃料電池とその使用方法

(57) 【要約】

【課題】 燃料電池に使用した際に、燃料極で生成した副生物の気体の電極表面への吸着を抑制し、また吸着した泡状の気体を速やかに取り除くことにより、燃料極の有効な触媒面積を増し、燃料電池の出力を高めることができる液体燃料を提供する。また、燃料極に前記液体燃料が供給される燃料電池、およびその使用方法を提供する。

【解決手段】 有機化合物と、消泡剤とを含む燃料電池用液体燃料を提供する。

BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 有機化合物と消泡剤とを含むことを特徴とする燃料電池用液体燃料。

【請求項 2】 請求項 1 に記載の燃料電池用液体燃料において、前記消泡剤が、脂肪酸系、脂肪酸エステル系、アルコール系、エーテル系、リン酸エステル系、アミン系、アミド系、金属せっけん系、硫酸エステル系、シリコン系、鉱物油系の消泡剤；またはポリプロピレングリコール、低分子量ポリエチレングリコールオレイン酸エステル、ノニルフェノールエチレンオキサイド低モル付加物、ブルロニック型エチレンオキサイド低モル付加物；のいずれかを含むことを特徴とする燃料電池用液体燃料。

【請求項 3】 請求項 1 または 2 に記載の燃料電池用液体燃料において、複数の種類の前記消泡剤を含むことを特徴とする燃料電池用液体燃料。

【請求項 4】 請求項 1 乃至 3 いずれかに記載の燃料電池用液体燃料において、前記消泡剤に加え、さらに前記消泡剤の混合促進剤または安定化剤を含むことを特徴とする燃料電池用液体燃料。

【請求項 5】 固体電解質膜と、該固体電解質膜に配設された燃料極および酸化剤極を備える燃料電池の使用方法であって、前記燃料極に請求項 1 乃至 4 いずれかに記載の燃料電池用液体燃料を供給する燃料電池の使用方法。

【請求項 6】 固体電解質膜と、該固体電解質膜に配設された燃料極および酸化剤極を備え、前記燃料極に請求項 1 乃至 4 いずれかに記載の燃料電池用液体燃料が供給されることを特徴とする燃料電池。

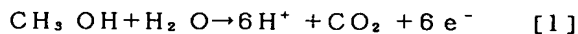
【発明の詳細な説明】

【0001】

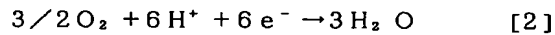
【発明の属する技術分野】本発明は、燃料電池用液体燃料、これを用いた燃料電池の使用方法、および燃料電池に関する。

【0002】

【従来の技術】固体電解質型燃料電池は、パーフルオロスルホン酸膜等の固体電解質膜を電解質とし、この膜の両面に燃料極および酸化剤極を接合して構成され、燃料極に水素やメタノール、酸化剤極に酸素を供給して電気化学反応により発電する装置である。各電極で生じる電気化学反応は、燃料極では、メタノールを用いた場合、



であり、また、酸化剤極では、



である。この反応を起こすために両電極は触媒物質が担持された炭素微粒子と固体高分子電解質との混合体より構成されている。

【0003】この構成において燃料としてメタノールを用いた場合、燃料極に供給されたメタノールは、電極中

の細孔を通過して触媒に達し、触媒によりメタノールが分解されて、上記反応式 [1] の反応で電子と水素イオンが生成される。水素イオンは電極中の電解質及び両電極間の固体電解質膜を通過して酸化剤極に達し、酸化剤極に供給された酸素と外部回路より流れ込む電子と反応して上記反応式 [2] のように水を生じる。一方、メタノールより放出された電子は電極中の触媒担体および電極基体を通して外部回路へ導き出され、外部回路より酸化剤極に流れ込む。この結果、外部回路では燃料極から酸化剤極へ向かって電子が流れ電力が取り出される。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】従来のダイレクトメタノール型燃料電池においては、上記反応式 [1] で生成した二酸化炭素、または反応式 [1] の中間生成物である一酸化炭素が燃料極電極中の細孔に溜まり燃料の供給を阻害するため、発電効率が低下したり、有効な触媒の表面を減少させて出力の低下が生じる。このため、電極表面に泡状に吸着した気体の排出の措置が必要である。

【0005】本発明は、燃料電池に使用した際に、燃料極で生成した副生物の気体の電極表面への吸着を抑制し、また吸着した泡状の気体を速やかに取り除くことにより、燃料極の有効な触媒面積を増し、燃料電池の出力を高めることができる液体燃料を提供することを目的とする。

【0006】また本発明は、燃料極に前記液体燃料が供給される燃料電池、およびその使用方法を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、有機化合物と消泡剤とを含むことを特徴とする燃料電池用液体燃料が提供される。

【0008】前記有機化合物は、炭素原子と水素原子とを含む。

【0009】本発明の燃料電池用液体燃料は、消泡剤を含むため、燃料電池の燃料極での反応により生じる気体が気泡として吸着するのを抑制し、また発生した気泡を速やかに破泡、除去することができる。

【0010】したがって、前記燃料極の有効表面積を増加させることができ、燃料電池の出力を高めることができる。

【0011】本発明の燃料電池用液体燃料において、前記消泡剤は脂肪酸系、脂肪酸エステル系、アルコール系、エーテル系、リン酸エステル系、アミン系、アミド系、金属せっけん系、硫酸エステル系、シリコン系、鉱物油系の消泡剤；またはポリプロピレングリコール、低分子量ポリエチレングリコールオレイン酸エステル、ノニルフェノールエチレンオキサイド低モル付加物、ブルロニック型エチレンオキサイド低モル付加物；のいずれかを含むことができる。こうすることにより、燃料電池の出力をより高めることができる。

【0012】また、本発明の燃料電池用液体燃料において、複数の種類の前記消泡剤を含むことができる。

【0013】本発明の燃料電池用液体燃料において、前記消泡剤に加え、さらに前記消泡剤の混合促進剤または安定化剤を含むことができる。こうすることにより、前記燃料電池の出力をさらに高めることができる。

【0014】本発明によれば、固体電解質膜と、該固体電解質膜に配設された燃料極および酸化剤極を備える燃料電池の使用法であって、前記燃料極に前記燃料電池用液体燃料を供給する燃料電池の使用法が提供される。

【0015】本発明の燃料電池の使用法は、消泡剤を含む燃料電池用液体燃料を燃料極に供給するものであるため、燃料極での反応により生じる気体が気泡として吸着するのを抑制し、また発生した気泡を速やかに破泡、除去することができる。

【0016】したがって、前記燃料極の有効表面積を増加させることができ、燃料電池の出力を高めることができる。

【0017】本発明によれば、固体電解質膜と、該固体電解質膜に配設された燃料極および酸化剤極を備え、前記燃料極に前記燃料電池用液体燃料が供給されることを特徴とする燃料電池が提供される。

【0018】本発明の燃料電池は、燃料極に消泡剤を含む燃料電池用液体燃料が供給されるものであるため、燃料極での反応により生じる気体が気泡として吸着するのを抑制し、また発生した気泡を速やかに破泡、除去することができる。

【0019】したがって、前記燃料極の有効表面積を増加させることができ、燃料電池の出力を高めることができる。

【0020】

【発明の実施の形態】本発明は、燃料電池に使用した際に、燃料極で生成した副生物の気体の電極表面への吸着を抑制し、また吸着した泡状の気体を速やかに取り除くことにより、燃料極の有効な触媒面積を増し、燃料電池の出力を高めることができる液体燃料を提供する。

【0021】本発明に係る液体燃料は、有機化合物と、消泡剤を含む。

【0022】本発明の液体燃料に含まれる有機化合物は、炭素原子と水素原子とを含む。前記有機化合物として、たとえばメタノール、エタノール、プロパノールなどのアルコール類、ジメチルエーテルなどのエーテル類、シクロヘキサンなどのシクロパラフィン類、水酸基、カルボキシル基、アミノ基、アミド基等の親水基を有するシクロパラフィン類、シクロパラフィンの1置換体または2置換体、などを用いることができる。ここで、シクロパラフィン類は、シクロパラフィンおよびその置換体をいい、芳香族化合物以外のものが用いられる。

【0023】本発明に使用される消泡剤として、たとえば脂肪酸系、脂肪酸エステル系、アルコール系、エーテル系、リン酸エステル系、アミン系、アミド系、金属せっけん系、硫酸エステル系、シリコン系、その他の有機極性化合物系、鉱物油系の消泡剤を用いることができる。

【0024】脂肪酸系の消泡剤として、たとえば、ステアリン酸、オレイン酸、パルミチン酸を用いることができる。これらを用いる場合、上記有機化合物を含む液体に対し、たとえば0.001w/w%以上2w/w%以下添加することができる。0.001w/w%以上とすることにより、燃料電池用触媒電極に用いた際に電極表面の気泡を速やかに除去する効果が好適に発揮され、好ましい。また、2w/w%以下とすることにより、消泡剤の分散安定状態が好適に維持され、好ましい。

【0025】脂肪酸エステル系の消泡剤としては、たとえば、ステアリン酸イソアミル、コハク酸ジステアリル、エチレングリコールジステアレート、ソルビタンモノラウリン酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウリン酸エステル、ソルビタンオレイン酸トリエステル、ステアリン酸ブチル、グリセリンモノリシノール酸エステル、ジエチレングリコールモノオレイン酸エステル、ジグリコールジナフテン酸エステル、モノグリセリドを用いることができる。これらを用いる場合、上記有機化合物を含む液体に対し、ステアリン酸イソアミル、コハク酸ジステアリル、エチレングリコールジステアレートについては、たとえば0.05w/w%以上2w/w%以下、上記以外の物質については、たとえば0.002w/w%以上0.2w/w%以下添加することができる。上記それぞれ0.05w/w%以上または0.001w/w%以上とすることにより、燃料電池用触媒電極に用いた際に電極表面の気泡を速やかに除去する効果が好適に発揮され、好ましい。また、上記それぞれ2w/w%以下または0.2w/w%以下とすることにより、消泡剤の分散安定状態が好適に維持され、好ましい。

【0026】アルコール系消泡剤としては、たとえば、ポリオキシアルキレングリコールとその誘導体、ポリオキシアルキレンモノハイドリックアルコールジ- α -ミルフェノキシエタノール、3-ヘプタノール、2-エチルヘキサノール、ジイソブチルカルビノールを用いることができる。これらを用いる場合、上記有機化合物を含む液体に対し、ポリオキシアルキレングリコールとその誘導体については0.001w/w%以上0.01w/w%以下、上記以外の物質については、0.025w/w%以上0.3w/w%以下添加することができる。上記それぞれ0.001w/w%以上または0.025w/w%以上とすることにより、燃料電池用触媒電極に用いた際に電極表面の気泡を速やかに除去する効果が好適に発揮され、好ましい。また、上記それぞれ0.01w

／w%以下または0.3w/w%以下とすることにより、消泡剤の分散安定状態が好適に維持され、好ましい。

【0027】エーテル系の消泡剤としては、たとえば、ジ-*n*-アミルフェノキシエタノール、3-ヘプチルセロソルブニルセロソルブ、3-ヘプチルカルビトールを用いることができる。これらを用いる場合、上記有機化合物を含む液体に対し、たとえば0.025w/w%以上0.25w/w%以下添加することができる。0.025w/w%以上とすることにより、燃料電池用触媒電極に用いた際に電極表面の気泡を速やかに除去する効果が好適に発揮され、好ましい。また、0.25w/w%以下とすることにより、消泡剤の分散安定状態が好適に維持され、好ましい。

【0028】リン酸エステル系の消泡剤としては、たとえば、トリブチルフォスフェート、ナトリウムオクチルフォスフェート、トリス(ブトキシエチル)フォスフェートを用いることができる。これらを用いる場合、上記有機化合物を含む液体に対し、たとえば0.001w/w%以上2w/w%以下添加することができる。0.001w/w%以上とすることにより、燃料電池用触媒電極に用いた際に電極表面の気泡を速やかに除去する効果が好適に発揮され、好ましい。また、2w/w%以下とすることにより、消泡剤の分散安定状態が好適に維持され、好ましい。

【0029】アミン系の消泡剤としては、たとえば、ジアミルアミンを用いることができる。これらを用いる場合、上記有機化合物を含む液体に対し、たとえば0.02w/w%以上2w/w%以下添加することができる。0.02w/w%以上とすることにより、燃料電池用触媒電極に用いた際に電極表面の気泡を速やかに除去する効果が好適に発揮され、好ましい。また、2w/w%以下とすることにより、消泡剤の分散安定状態が好適に維持され、好ましい。

【0030】アミド系の消泡剤としては、たとえば、ポリアルキレンアミド、アシレートポリアミン、ジオクタデカノイルピペラジンをを用いることができる。これらを用いる場合、上記有機化合物を含む液体に対し、たとえば0.002w/w%以上0.005w/w%以下添加することができる。0.002w/w%以上とすることにより、燃料電池用触媒電極に用いた際に電極表面の気泡を速やかに除去する効果が好適に発揮され、好ましい。また、0.005w/w%以下とすることにより、消泡剤の分散安定状態が好適に維持され、好ましい。

【0031】金属せっけん系の消泡剤としては、たとえば、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸カルシウム、オレイン酸カリウム、羊毛オレイン酸のカルシウム塩などを用いることができる。これらを用いる場合、上記有機化合物を含む液体に対し、たとえば0.01w/w%以上0.5w/w%以下添加することができる。

0.01w/w%以上とすることにより、燃料電池用触媒電極に用いた際に電極表面の気泡を速やかに除去する効果が好適に発揮され、好ましい。また、0.5w/w%以下とすることにより、消泡剤の分散安定状態が好適に維持され、好ましい。

【0032】硫酸エステル系の消泡剤としては、たとえば、ラウリル硫酸エステルナトリウムを用いることができる。これらを用いる場合、上記有機化合物を含む液体に対し、たとえば0.002w/w%以上0.1w/w%以下添加することができる。0.002w/w%以上とすることにより、燃料電池用触媒電極に用いた際に電極表面の気泡を速やかに除去する効果が好適に発揮され、好ましい。また、0.1w/w%以下とすることにより、消泡剤の分散安定状態が好適に維持され、好ましい。

【0033】シリコン系の消泡剤としては、たとえば、ジメチルポリシロキサン、シリコンペースト、シリコンエマルジョン、シリコン処理粉末、有機変性ポリシロキサン、フッ素シリコンを用いることができる。これらを用いる場合、上記有機化合物を含む液体に対し、たとえば0.00002w/w%以上0.01w/w%以下添加することができる。0.00002w/w%以上とすることにより、燃料電池用触媒電極に用いた際に電極表面の気泡を速やかに除去する効果が好適に発揮され、好ましい。また、0.01w/w%以下とすることにより、消泡剤の分散安定状態が好適に維持され、好ましい。

【0034】その他の有機極性化合物系消泡剤としては、たとえば、ポリプロピレングリコール、低分子量ポリエチレングリコールオレイン酸エステル、ノニルフェノールエチレンオキサイド(EO)低モル付加物、ブルニック型EO低モル付加物を用いることができる。これらを用いる場合、上記有機化合物を含む液体に対し、たとえば0.00001w/w%以上2w/w%以下添加することができる。0.00001w/w%以上とすることにより、燃料電池用触媒電極に用いた際に電極表面の気泡を速やかに除去する効果が好適に発揮され、好ましい。また、2w/w%以下とすることにより、消泡剤の分散安定状態が好適に維持され、好ましい。

【0035】鉱物油系の消泡剤としては、たとえば、鉱物油系の界面活性剤配合品、鉱物油と脂肪酸金属塩の界面活性剤配合品を用いることができる。これらを用いる場合、上記有機化合物を含む液体に対し、たとえば0.01w/w%以上2w/w%以下添加することができる。0.01w/w%以上とすることにより、燃料電池用触媒電極に用いた際に電極表面の気泡を速やかに除去する効果が好適に発揮され、好ましい。また、2w/w%以下とすることにより、消泡剤の分散安定状態が好適に維持され、好ましい。

【0036】本発明の燃料電池用液体燃料は、消泡剤と

してたとえば上で示した物質を含むことにより、燃料電池に適用した際に、触媒表面に発生した二酸化炭素、一酸化炭素などの気泡をすみやかに取り除き、触媒電極の有効な表面積を維持することができるため、燃料電池の出力を高めることができる。

【0037】なお、上記の消泡剤は単独でも使用できるし、2種類以上を混合して使用することもできる。混合した消泡剤は、燃料中に溶解または分散していることが望ましい。消泡剤の組み合わせとして、たとえば、ステアリン酸0.1w/w%、トリブチルフォスフェート0.01w/w%、およびジメチルポリシロキサン0.005w/w%の組み合わせ、ソルビタンオレイン酸トリエステル0.05w/w%、3-ヘプチルカルビトール0.1w/w%、ジアミルアミン0.1w/w%、ステアリン酸アルミニウム0.05w/w%、およびラウリル酸エステルナトリウム0.05w/w%の組み合わせなどを用いることができる。

【0038】また、必要に応じて、消泡剤の混合促進剤、分散安定化剤として、たとえば一種または複数の界面活性剤や、炭酸カルシウムなどの無機粉末などを使用することができる。界面活性剤として、たとえばポリエチレングリコールラウリン酸ジエステルを用いることができ、たとえば0.00001w/w%以上2w/w%以下添加することができる。

【0039】さらに、電極表面に形成され、液体燃料中の消泡剤により破泡されたり、電極表面より離れたりする気泡を、さらに速やかに電極表面から取り除くために、燃料の攪拌速度を増したり、振動を加えたりする方法を併用することもできる。

【0040】本発明に係る燃料電池は、燃料極、酸化剤極および電解質層を含む。燃料極と酸化剤極とをあわせて触媒電極と呼ぶ。燃料として炭素原子および水素原子を含む有機化合物と、消泡剤とを含む燃料電池用液体燃料が供給される。

【0041】また、本発明に係る燃料電池の使用方法は、燃料極に炭素原子および水素原子を含む有機化合物と、消泡剤とを含む燃料電池用液体燃料を供給するものである。

【0042】図1は本実施形態の燃料電池の構造を模式的に表した断面図である。触媒電極-固体電解質膜接合体101は、燃料極102、酸化剤極108、固体電解質膜114から構成される。燃料極102は基体104および触媒層106から構成される。酸化剤極108は基体110および触媒層112から構成される。上記複数の触媒電極-固体電解質膜接合体101が、燃料極側セパレータ120および酸化剤極側セパレータ122を介して電氣的に接続され、燃料電池100が構成される。

【0043】以上のように構成された燃料電池100において、各触媒電極-固体電解質膜接合体101の燃料

極102には、燃料極側セパレータ120を介して燃料124が供給される。また、各触媒電極-固体電解質膜接合体101の酸化剤極108には、酸化剤極側セパレータ122を介して空気あるいは酸素などの酸化剤126が供給される。

【0044】本発明における燃料電池における固体電解質膜114は、燃料極102と酸化剤極108を隔てるとともに、両者の間で水素イオンや水分子を移動させる役割を有する。このため、固体電解質膜114は、水素イオンの伝導性が高い膜であることが好ましい。また、化学的に安定であって機械的強度が高いことが好ましい。固体電解質膜114を構成する材料としては、スルホン基、リン酸基、ホスホン基、ホスフィン基などの強酸基や、カルボキシル基などの弱酸基などの極性基を有する有機高分子が好ましく用いられる。こうした有機高分子として、スルホン化ポリ(4-フェノキシベンゾイル-1, 4-フェニレン)、アルキルスルホン化ポリベンゾイミダゾールなどの芳香族含有高分子；ポリスチレンスルホン酸共重合体、ポリビニルスルホン酸共重合体、架橋アルキルスルホン酸誘導体、フッ素樹脂骨格およびスルホン酸からなるフッ素含有高分子などの共重合体；アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸のようなアクリルアミド類とn-ブチルメタクリレートのようなアクリレート類とを共重合させて得られる共重合体；スルホン基含有パーフルオロカーボン(ナフィオン(デュボン社製：登録商標)、アシプレックス(旭化成社製))；カルボキシル基含有パーフルオロカーボン(フレミオンS膜(旭硝子社製：登録商標))；などが例示される。このうち、スルホン化ポリ(4-フェノキシベンゾイル-1, 4-フェニレン)、アルキルスルホン化ポリベンゾイミダゾールなどの芳香族含有高分子を選択した場合、有機液体燃料の透過を抑制でき、クロスオーバーによる電池効率の低下を抑えることができる。

【0045】図2は燃料極102、酸化剤極108、固体電解質膜114の構造を模式的に表した断面図である。図のように、本実施形態における燃料極102および酸化剤極108は、たとえば、触媒を担持した炭素粒子と固体高分子電解質の微粒子とを含むことができ、触媒層106、触媒層112を基体104、基体110上に形成した構成となっている。基体表面は撥水処理してもよい。

【0046】基体104および基体110としては、カーボンペーパー、カーボンの成形体、カーボンの焼結体、焼結金属、発泡金属などの多孔性基体を用いることができる。また、基体の撥水処理にはポリテトラフルオロエチレンなどの撥水剤を用いることができる。

【0047】燃料極102の触媒としては、白金、白金、ロジウム、パラジウム、イリジウム、オスミウム、ルテニウム、レニウム、金、銀、ニッケル、コバルト、

リチウム、ランタン、ストロンチウム、イットリウムなどが例示され、これらを単独または二種類以上組み合わせ用いることができる。一方、酸化剤極108の触媒としては、燃料極102の触媒と同様のものが用いることができ、上記例示物質を使用することができる。なお、燃料極102および酸化剤極108の触媒は同じものを用いても異なるものを用いてもよい。

【0048】触媒を担持する炭素粒子としては、アセチレンブラック（デンカブラック（電気化学社製：登録商標）、XC72（Vulcan社製）など）、ケッチェンブラック、アモルファスカーボン、カーボンナノチューブ、カーボンナノホーンなどが例示される。炭素粒子の粒径は、たとえば、 $0.01\mu\text{m}$ 以上 $0.1\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.02\mu\text{m}$ 以上 $0.06\mu\text{m}$ 以下とする。

【0049】また、本発明の触媒電極の構成成分である固体高分子電解質は、触媒電極表面において、触媒を担持した炭素粒子と固体電解質膜114を電気的に接続するとともに触媒表面に有機液体燃料を到達させる役割を有しており、水素イオン伝導性や水移動性が要求され、さらに、燃料極102においてはメタノール等の有機液体燃料透過性が求められ、酸化剤極108においては酸素透過性が求められる。固体高分子電解質としてはこうした要求を満たすために、水素イオン伝導性や、メタノール等の有機液体燃料透過性に優れた材料が好ましく用いられる。具体的には、スルホン基、リン酸基などの強酸基や、カルボキシル基などの弱酸基などの極性基を有する有機高分子が好ましく用いられる。こうした有機高分子として、スルホン基含有パーフルオロカーボン（ナフィオン（デュボン社製）、アシブレックス（旭化成社製）など）；カルボキシル基含有パーフルオロカーボン（フレミオンS膜（旭硝子社製）など）；ポリスチレンスルホン酸共重合体、ポリビニルスルホン酸共重合体、架橋アルキルスルホン酸誘導体、フッ素樹脂骨格およびスルホン酸からなるフッ素含有高分子などの共重合体；アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸のようなアクリルアミド類とn-ブチルメタクリレートのようなアクリレート類とを共重合させて得られる共重合体；などが例示される。

【0050】また、極性基の結合する対象の高分子としては他に、ポリベンズイミダゾール誘導体、ポリベンズオキサゾール誘導体、ポリエチレンイミン架橋体、ポリサイラミン誘導体、ポリジエチルアミノエチルポリスチレン等のアミン置換ポリスチレン、ジエチルアミノエチルポリメタクリレート等の窒素置換ポリアクリレート等の窒素または水酸基を有する樹脂；シラノール含有ポリシロキサン、ヒドロキシエチルポリメチルアクリレートに代表される水酸基含有ポリアクリル樹脂；パラヒドロキシポリスチレンに代表される水酸基含有ポリスチレン樹脂；などを用いることもできる。

【0051】また、上記した高分子に対して、適宜、架橋性の置換基、例えば、ビニル基、エポキシ基、アクリル基、メタクリル基、シンナモイル基、メチロール基、アジド基、ナフトキノンジアジド基を導入してもよい。

【0052】燃料極102および酸化剤極108における上記の固体高分子電解質は、同一のものであっても異なるものであってもよい。

【0053】次に、本発明の燃料電池の製造方法について詳細に説明する。

10 【0054】本発明における燃料極および酸化剤極の作製方法は特に制限がないが、たとえば以下のようにして作製することができる。

【0055】まず燃料極および酸化剤極の触媒の炭素粒子への担持は、一般的に用いられている含浸法によって行うことができる。次に触媒を担持させた炭素粒子と上記固体高分子電解質粒子を溶媒に分散させ、ペースト状とした後、これを基体に塗布、乾燥させることによって燃料極および酸化剤極を得ることができる。ここで、炭素粒子の粒径は、たとえば $0.01\mu\text{m}$ 以上 $0.1\mu\text{m}$ 以下とする。触媒粒子の粒径は、たとえば 1nm 以上 10nm 以下とする。また、固体高分子電解質粒子の粒径は、たとえば $0.05\mu\text{m}$ 以上 $1\mu\text{m}$ 以下とする。炭素粒子と固体高分子電解質粒子とは、たとえば、重量比で2:1~40:1の範囲で用いられる。また、ペースト中の水と溶質との重量比は、たとえば、1:2~10:1程度とする。基体へのペーストの塗布方法については特に制限がないが、たとえば、刷毛塗り、スプレー塗布、およびスクリーン印刷等の方法を用いることができる。ペーストは、たとえば約 $1\mu\text{m}$ 以上 2mm 以下の厚さで塗布される。ペーストを塗布した後、使用するフッ素樹脂に応じた加熱温度および加熱時間で加熱し、燃料極または酸化剤極が作製される。加熱温度および加熱時間は、用いる材料によって適宜に選択されるが、たとえば、加熱温度 100°C 以上 250°C 以下、加熱時間30秒以上30分以下とすることができる。

30 【0056】本発明における固体電解質膜は、用いる材料に応じて適宜な方法を採用して作製することができる。たとえば固体電解質膜を有機高分子材料で構成する場合、有機高分子材料を溶媒に溶解ないし分散した液体を、ポリテトラフルオロエチレン等の剥離性シート等の上にキャストして乾燥させることにより得ることができる。

50 【0057】得られた固体電解質膜を、燃料極および酸化剤極で挟み、ホットプレスし、電極-電解質接合体を作製する。このとき、両電極の触媒が設けられた面と固体電解質膜とが接するようにする。ホットプレスの条件は、材料に応じて選択されるが、固体電解質膜や電極表面の電解質膜を軟化点やガラス転移点を有する有機高分子で構成する場合、これらの高分子の軟化温度やガラス転位温度を超える温度とすることができる。具体的

は、例えば、温度100℃以上250℃以下、圧力1 kg/cm²以上100 kg/cm²以下、時間10秒以上300秒以下とする。

【0058】以上により得られた燃料電池は、供給される液体燃料中に消泡剤を含むことにより、燃料極の触媒層表面に発生した二酸化炭素、一酸化炭素などの気泡が速やかに除去され、触媒電極の有効な表面積を維持されるため、出力を高めることができる。

【0059】

【実施例】（実施例1）燃料電池用の有機液体燃料として、消泡剤混合燃料を調製した。すなわち、30 v/v%のメタノール水溶液および同濃度のエタノール溶液に、表1記載の消泡剤をそれぞれの混合比で混合した。

【0060】得られた消泡剤混合燃料を評価するため、燃料電池用触媒電極の作製を下記の通り行った。

【0061】ルテニウム-白金合金を担持したケッチェンブラック100 mgにアルドリッチ社製5%ナフィオン溶液3 mlを加え、超音波混合器で50℃にて3時間攪拌して触媒ペーストとした。上で用いた合金組成は50 atom% Ruで、合金と炭素微粉末の重量比は1:1とした。このペーストを1 cm×1 cmのカーボンペーパー（TGP-H-120：東レ社製）上に2 mg/cm²塗布し、120℃で乾燥させ、触媒電極とした。

【0062】得られた燃料電池用触媒電極を、触媒電極表面に燃料を連続的に流すことができ、かつ表面を光学顕微鏡で観察できる容器に入れた。

【0063】消泡剤混合燃料を、それぞれ燃料電池用触媒電極に流速5 ml/minで流し、触媒電極表面の状態を光学顕微鏡で観察した。一つの燃料について、上記の観察実験はそれぞれ10回繰り返した。

【0064】その結果、メタノール、エタノールのいずれを用いた場合も、表1記載のいずれの消泡剤混合燃料において、発生した気泡は粒径が10 μm以下で、発生後直ちに電極表面を離れ、燃料とともに流れていった。また、1時間後においても、触媒電極表面には気泡の吸着が認められなかった。

【0065】なお、発生した気体を回収し、ガスクロマトグラフィーにより化学分析を行ったところ、二酸化炭素および一酸化炭素が検出された。

【0066】

【表1】

系	消泡剤	濃度 (v/v%)
脂肪系	ステアリン酸	0.1
	オレイン酸	0.1
	パルミチン酸	0.1
脂肪エステル系	ステアリン酸イソアミル	0.6
	コハク酸ジステアリル	0.6
	エチレングリコールジステアレート	0.6
	ソルビタンモノラウリン酸エステル	0.05
	ソルビタンオレイン酸トリエステル	0.05
	ステアリン酸ブチル	0.05
	グリセリンモノリンノール酸エステル	0.05
	ジエチレングリコールモノオレイン酸エステル	0.05
	ジグリコールジナフテン酸エステル	0.05
アルコール系	ポリオキシアルキレングリコール	0.01
	3-ヘプタノール	0.05
	2-エチルヘキサノール	0.05
	ジイソブチルカルビノール	0.05
エーテル系	ジメチルフェノキシエタノール	0.1
	3-ヘプタセロソルブニルセロソルブ	0.1
	3-ヘプタセロソルブニルセロソルブ	0.1
リン酸エステル系	トリブチルフォスフェート	0.01
	ナトリウムオクチルフォスフェート	0.01
	トリス（アトキシエチル）フォスフェート	0.01
アミン系	ジアミルアミン	0.1
アミド系	ポリアルキレンアミド	0.003
	アセレートポリアミン	0.003
	ジオクタデカノイルピラジン	0.003
金属せっけん系	ステアリン酸アルミニウム	0.1
	ステアリン酸カルシウム	0.1
脂肪酸エステル系	オレイン酸カリウム	0.1
	タウリン酸エタノールトリウム	0.05
シリコン系	ジメチルシロキサン	0.005
	シリコンペースト	0.005
	シリコンエマルジョン	0.005
	シリコン処理粉体	0.005
	有機変性シリシロキサン	0.005
	フッ素シリコン	0.005
	有機変性シリシロキサン	0.005
有機変性化合物系	ポリプロピレングリコール	0.01

【0067】（比較例1）実施例1と同様の観察を10 v/v%メタノール水溶液、および10 v/v%エタノール水溶液で各10回行った。その結果、10 v/v%メタノールの場合、燃料が触媒電極表面に接触してから5分後、粒径約3 mmの気泡が触媒電極表面に生じた。生じた気泡の一部は、燃料の通過とともに電極表面から離れたが、1時間後には、触媒電極表面に3～5個の気泡が付着した状態であった。10 v/v%エタノールの場合も同様に、燃料を通過させ始めてから約10分後に粒径約3 mmの気泡触媒電極表面に生じ、1時間後には、3～5個の気泡が付着した状態であった。

【0068】なお、発生した気体を回収し、ガスクロマトグラフィーにより化学分析を行ったところ、二酸化炭素および一酸化炭素が検出された。

【0069】実施例1および比較例1より、消泡剤添加燃料は、触媒電極上に発生する二酸化炭素、一酸化炭素を表面に吸着させず、速やかに除去する作用を有することが確かめられた。

【0070】（実施例2）実施例1で作製した触媒電極を用い、燃料電池セルを作製した。すなわち、実施例1で得られた触媒電極を、ナフィオン117（デュボン社製：登録商標）膜の両面に120℃で熱圧着し、得られた触媒電極-固体電解質膜接合体を燃料電池セルとした。得られた燃料電池セルの燃料極に、表1記載の消泡剤を30 v/v%メタノール水溶液に表1の濃度で添加した燃料を、酸化剤極には酸素を、セル温度60℃にてそれぞれ供給した。燃料および酸素の流速はそれぞれ100 ml/min、および100 ml/minとした。それぞれの燃料を供給した際の電圧-電流特性を、電池性能評価装置により評価した。

【0071】各燃料を供給した際の最大出力は、表2に

示す結果となった。

【0072】（比較例2）実施例2と同様にして、燃料電池セルの燃料極に消泡剤を含まない30v/v%メタノール水溶液を、セル温度60℃にて供給し、電圧—電流特性を評価した。

【0073】このときの最大出力は、43mW/cm²で*

*あった（表2）。

【0074】実施例2および比較例2の結果から、燃料に消泡剤を含有させることにより、燃料電池の出力を高めることができた。

【0075】

【表2】

表2	燃料系	消泡剤	最大出力 (mW/cm ²)
脂肪族系		ステアリン酸	52
		オレイン酸	52
		パルミチン酸	52
脂肪族エステル系		ステアリン酸イソアミル	51
		コハク酸ジステアリル	52
		エチレンジグリコールジステアレート	51
		ソルビタンモノラウリン酸エステル	53
		ソルビタンオレイン酸トリエステル	50
		ステアリン酸ブチル	51
		グリセリンモノリンノール酸エステル	52
		ジエチレンジグリコールモノオレイン酸エステル	51
		ジグリコールジナフテン酸エステル	50
		モノグリセリド	52
アルコール系		ポリオキシアルキレングリコール	50
		3-ヘプタノール	49
		2-エチルヘキサノール	50
		ジイソブチルカルビノール	51
エーテル系		ジ-tert-アミルフェノキシエタノール	52
		3-ヘプチルセロソルブノニルセロソルブ	52
		3-ヘプチルカルビトール	51
リン酸エステル系		トリブチルフォスフェート	49
		ナトリウムオクタデシルフォスフェート	50
		トリス（ブチルエチル）フォスフェート	49
アミン系		ジアミルアミン	52
アミド系		ポリアルキレンアミド	51
		アンレートポリアミン	52
		ジオクタデカニルビフェジン	53
金属せっけん系		ステアリン酸アルミニウム	50
		ステアリン酸カルシウム	52
		オレイン酸カリウム	51
炭酸エステル系		ブチル炭酸ナトリウム	50
シリコン系		ジメチルポリシロキサン	51
		シリコンペースト	50
		シリコンエマルジョン	52
		シリコン処理剤	50
		有機変性ポリシロキサン	52
		フェニルシリコン	51
有機無機化合物系		ポリプロピレングリコール	50
		30v/v%メタノールのみ（比較例2）	43

【0076】（実施例3）実施例2と同様にして、表1記載の消泡剤を30v/v%エタノール水溶液に表1の濃度で添加した燃料を、セル温度60℃にてそれぞれ供給した。このとき、各燃料を供給した際の最大出力は、表3に示す結果となった。

【0077】（比較例3）実施例3と同様にして、燃料電池セルの燃料極に消泡剤を含まない30v/v%エタノール水溶液を、セル温度60℃にて供給し、電圧—電流特性を評価した。

【0078】このときの最大出力は、30mW/cm²であった（表3）。

【0079】実施例3および比較例3の結果から、主たる燃料をエタノールとした場合にも、燃料に消泡剤を含有させることにより、燃料電池の出力を高めることができた。

【0080】

【表3】

種類	消泡剤	最大出力 (mW/cm ²)
脂肪酸系	ステアリン酸	42
	オレイン酸	41
	パルミチン酸	42
脂肪酸エステル系	ステアリン酸イソアミル	41
	コハク酸ジステアリル	42
	エチレングリコールジステアレート	41
	ソルビタンモノラウリン酸エステル	43
	ソルビタンオレイン酸トリエステル	40
	ステアリン酸ブチル	41
	グリセリンモノリンノール酸エステル	42
	ジエチレングリコールモノオレイン酸エステル	41
	ジグリコールジナフテン酸エステル	40
	モノグリセリド	42
アルコール系	ポリオキシアルキレングリコール	40
	3-ヘプタノール	39
	2-エチルヘキサノール	40
	ジイソブチルカルビノール	41
エーテル系	ジ-tert-アミルフェノキシエタノール	42
	3-ヘプタセロソルブニルセロソルブ	42
	3-ヘプタセロソルブニル	41
リン酸エステル系	トリブチルフォスフェート	39
	ナトリウムオクチルフォスフェート	39
	トリス (ブトキシエチル) フォスフェート	39
アミン系	ジアミルアミン	41
アミド系	ポリアルキレンアミド	40
	アンレートポリアミン	41
	ジオクタデカノイルビバジン	42
金属せっけん系	ステアリン酸アルミニウム	41
	ステアリン酸カルシウム	43
	オレイン酸カリウム	40
硫酸エステル系	ナフタリル硫酸エステルナトリウム	39
シリコン系	ジメチルポリシロキサン	41
	シリコンペースト	40
	シリコンエマルジョン	41
	シリコン処理粉末	41
	有機変性ポリシロキサン	40
	フッ素シリコン	40
	ポリプロピレングリコール	39
有機変性化合物系	30v/v%エタノールのみ (比較例3)	30

【0081】(実施例4) 実施例2において、燃料調製時に消泡剤の混合促進剤および安定化剤として、ポリエチレングリコールラウリン酸ジエステルをさらに0.1w/w%加えて混合し、各燃料を作製した。得られた燃料を用いて、実施例2と同様電圧-電流特性を評価した。

【0082】燃料極にそれぞれの消泡剤を含む燃料電池*

*について、表4に示す結果が得られた。

【0083】表4より、消泡剤に加え、混合促進剤および安定剤としてポリエチレングリコールラウリン酸ジエステルを加えた燃料を用いることにより、燃料電池の出力をさらに高めることができた。

【0084】

【表4】

種類	消泡剤	最大出力 (mW/cm ²)
脂肪酸系	ステアリン酸	55
	オレイン酸	56
	パルミチン酸	54
脂肪酸エステル系	ステアリン酸イソアミル	55
	コハク酸ジステアリル	54
	エチレングリコールジステアレート	56
	ソルビタンモノラウリン酸エステル	57
	ソルビタンオレイン酸トリエステル	56
	ステアリン酸ブチル	57
	グリセリンモノリンノール酸エステル	56
	ジエチレングリコールモノオレイン酸エステル	55
	ジグリコールジナフテン酸エステル	56
	モノグリセリド	57
アルコール系	ポリオキシアルキレングリコール	55
	3-ヘプタノール	56
	2-エチルヘキサノール	55
	ジイソブチルカルビノール	57
エーテル系	ジ-tert-アミルフェノキシエタノール	55
	3-ヘプタセロソルブニルセロソルブ	56
	3-ヘプタセロソルブニル	57
リン酸エステル系	トリブチルフォスフェート	55
	ナトリウムオクチルフォスフェート	55
	トリス (ブトキシエチル) フォスフェート	55
アミン系	ジアミルアミン	55
アミド系	ポリアルキレンアミド	56
	アンレートポリアミン	55
	ジオクタデカノイルビバジン	56
金属せっけん系	ステアリン酸アルミニウム	56
	ステアリン酸カルシウム	55
	オレイン酸カリウム	55
硫酸エステル系	ナフタリル硫酸エステルナトリウム	57
シリコン系	ジメチルポリシロキサン	55
	シリコンペースト	56
	シリコンエマルジョン	55
	シリコン処理粉末	55
	有機変性ポリシロキサン	56
	フッ素シリコン	55
	ポリプロピレングリコール	56
有機変性化合物系	30v/v%エタノールのみ (比較例2)	43

【0085】(実施例5) 2種類以上の消泡剤を燃料に混合したときの効果を確認することを目的として、30v/v%メタノール水溶液に、

A: ステアリン酸0.1w/w%、トリブチルフォスフェート0.01w/w%、およびジメチルポリシロキサン0.005w/w%

B: ソルビタンオレイン酸トリエステル0.05w/w%、3-ヘプチルカルビトール0.1w/w%、ジアルミン0.1w/w%、ステアリン酸アルミニウム0.05w/w%、およびラウリル酸エステルナトリウム0.05w/w%を混合した燃料をそれぞれ調製した。

【0086】それぞれの燃料を供給した際の電圧-電流特性を、実施例2と同様の方法で評価した。

【0087】その結果、最大出力は、A、B、それぞれ、52mW/cm²、51mW/cm²となった。これより、2種類以上の消泡剤を含む燃料についても、燃料極に供給した際、1種類の消泡剤を含む場合と同等の効果が維持されることがわかった。

【0088】以上の実施例より、本発明の燃料は、消泡剤を含むことによって、燃料電池用触媒電極表面に生じる気泡を速やかに破泡し、また除去することにより、触媒電極の有効表面積を増し、燃料電池の出力向上をもたらすことが確かめられた。

【0089】なお、本実施例では、燃料としてメタノール水溶液およびエタノール水溶液を用いた場合を示したが、他に、プロパノールなどのアルコール類、ジメチルエーテルなどのエーテル類、シクロヘキサンなどのシクロパラフィン類、水酸基、カルボキシ基、アミノ基、アミド基等の親水基を有するシクロパラフィン類、シクロパラフィン置換体を用いた場合についても、上記と同様の結果が得られた。

【0090】

【発明の効果】本発明によれば、消泡剤が含まれること*

により、燃料電池に使用した際に、燃料極で生成した副生物の気体の電極表面への吸着を抑制し、また吸着した泡状の気体を速やかに取り除き、燃料極の有効な触媒面積を増し、燃料電池の出力を高めることができる液体燃料が実現される。

【0091】また本発明によれば、燃料極に上前記液体燃料が供給される燃料電池、およびその使用方法が実現される。

【図面の簡単な説明】

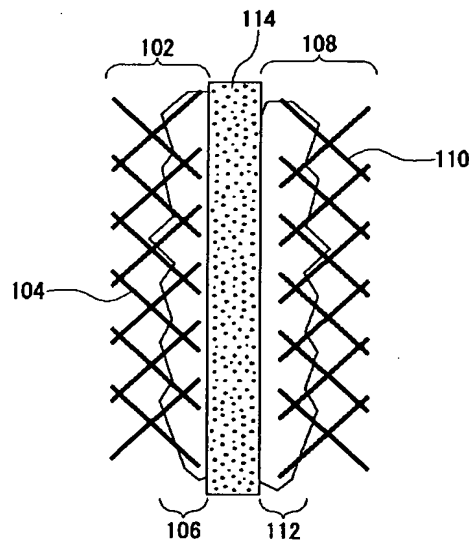
【図1】本発明の燃料電池の構造の一例を模式的に表した断面図である。

【図2】本発明の燃料電池の一例における燃料極、酸化剤極および固体高分子電解質膜を模式的に表した断面図である。

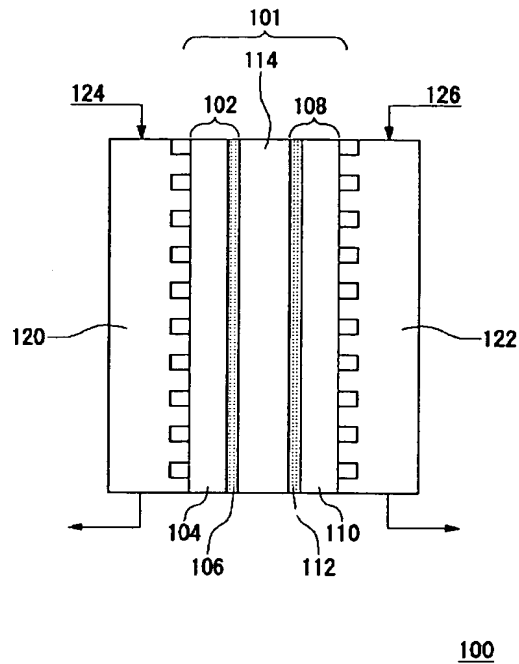
【符号の説明】

- 100 燃料電池
- 101 触媒電極-固体電解質膜接合体
- 102 燃料極
- 104 基体
- 106 触媒層
- 108 酸化剤極
- 110 基体
- 112 触媒層
- 114 固体電解質膜
- 120 燃料極側セパレータ
- 122 酸化剤極側セパレータ
- 124 燃料
- 126 酸化剤

【図2】



【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 島川 祐一
東京都港区芝5丁目7番1号 日本電気株
式会社内
(72)発明者 眞子 隆志
東京都港区芝5丁目7番1号 日本電気株
式会社内
(72)発明者 中村 新
東京都港区芝5丁目7番1号 日本電気株
式会社内

(72)発明者 木村 英和
東京都港区芝5丁目7番1号 日本電気株
式会社内
(72)発明者 黒島 貞則
東京都港区芝5丁目7番1号 日本電気株
式会社内
(72)発明者 久保 佳実
東京都港区芝5丁目7番1号 日本電気株
式会社内

Fターム(参考) 5H026 AA08 CC03 CX05 EE11 EE12
EE15 EE17 EE18
5H027 AA08

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.